

JP2001062301

Title:
METHOD FOR PRODUCING DEEPLY-DESULFURIZED LIGHT OIL

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently obtain light oil with a sulfur content of a specific value or lower by treating the light oil under conditions of a specific temperature, liquid space velocity, hydrogen pressure and hydrogen/oil ratio by using an isomerization catalyst and a desulfurization catalyst at a specific volume-ratio.

SOLUTION: A light oil fraction is treated at a temperature of 300-420 deg.C, at a liquid space velocity of 0.2-5.0 hr⁻¹, under a hydrogen pressure of 2-10 MPa, and at a hydrogen/oil ratio of 10-5,000 L/L by using an isomerization catalyst and a desulfurization catalyst at the volume ratio of 1:9 to 6:4. In this case, the light oil is treated [1] in two stages by using the isomerization catalyst in the former stage and the desulfurization catalyst in the latter stage, or [2] in three stages by using the desulfurization catalyst divided into the former stage and the latter stage at the volume ratio of 5:5 to 8:2 and the isomerization catalyst in the in-between stage (the middle stage). In these treating methods [1] and [2], it is preferable to carry out the treatment with the isomerization catalyst at a temperature of 20-30 deg.C higher than the treatment with the desulfurization catalyst. Thus, the light oil with a sulfur content of 50 ppm or lower can be efficiently obtained.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-62301

(P2001-62301A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト*(参考)

B 0 1 J 27/19

B 0 1 J 27/19

M 4 G 0 6 9

29/16

29/16

M 4 H 0 2 9

C 1 0 G 45/06

C 1 0 G 45/06

45/08

45/08

Z

45/10

45/10

Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-244431

(22) 出願日

平成11年8月31日 (1999.8.31)

(71) 出願人 000130189

株式会社コスモ総合研究所

東京都港区芝浦四丁目9番25号

(71) 出願人 000105567

コスモ石油株式会社

東京都港区芝浦1丁目1番1号

(72) 発明者 水口 博史

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ

スモ総合研究所研究開発センター内

(74) 代理人 100095485

弁理士 久保田 千賀志 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 深度脱硫軽油の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 軽油留分を原料油として、硫黄分が50ppm以下の深度脱硫軽油を製造する方法を提供する。

【解決手段】 異性化触媒と脱硫触媒を用いて軽油留分を処理する。前段に異性化触媒、後段に脱硫触媒を用い、軽油留分を2段処理してもよいし、前段に脱硫触媒、中段に異性化触媒、後段に脱硫触媒を用い、軽油留分を3段処理してもよい。脱硫触媒が、アルミナ又はアルミナを主成分とする複合酸化物に、ニッケル、コバルトの少なくとも一方と、モリブデンと、リンとを担持したものであり、異性化触媒が、■ゼオライトとアルミナの複合酸化物、■該複合酸化物にコバルト、ニッケルの少なくとも一方を担持した触媒、■該触媒に周期律表6族金属の少なくとも一種を触媒基準、酸化物換算で0.1~30質量%担持した触媒から選ばれる少なくとも1つである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 異性化触媒と脱硫触媒を体積比 1 : 9 ~ 6 : 4 で用い、温度 300 ~ 420℃、液空間速度 0.2 ~ 5.0 hr⁻¹、水素圧力 2 ~ 10 MPa、水素／油比 10 ~ 5000 L/L の条件で、軽油留分を処理することを特徴とする深度脱硫軽油の製造方法。

【請求項 2】 前段に異性化触媒、後段に脱硫触媒を用い、軽油留分を 2 段処理することを特徴とする請求項 1 記載の深度脱硫軽油の製造方法。

【請求項 3】 前段に脱硫触媒、中段に異性化触媒、後段に脱硫触媒を用い、前段と後段の脱硫触媒の体積比を 5 : 5 ~ 8 : 2 として、軽油留分を 3 段処理することを特徴とする請求項 1 記載の深度脱硫軽油の製造方法。

【請求項 4】 異性化触媒での処理を、脱硫触媒での処理より、20 ~ 30℃高温で行うことを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の深度脱硫軽油の製造方法。

【請求項 5】 脱硫触媒が、アルミナ又は、アルミナ 90 ~ 99.5 質量%とゼオライト、ボリア、シリカ、ジルコニア、チタニアの少なくとも 1 種 0.5 ~ 10 質量%とからなる複合酸化物に、触媒基準、酸化物換算で、ニッケル、コバルトの少なくとも一方 2 ~ 8 質量%と、モリブデン 1.5 ~ 2.5 質量%と、リン 0.5 ~ 5 質量%とを担持したものであって、窒素吸着法による比表面積 170 ~ 300 m²/g、細孔容積 0.5 ~ 0.7 mL、水銀圧入法による平均細孔直径 70 ~ 120 Å、平均細孔直径 ± 15 Å の範囲の細孔容積が全細孔容積の 70 % 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の深度脱硫軽油の製造方法。

【請求項 6】 異性化触媒が、

■ゼオライトとアルミナの質量比が 5 : 95 ~ 30 : 70 の複合酸化物、

■この複合酸化物にコバルト、ニッケルの少なくとも一方を触媒基準、酸化物換算で 0.05 ~ 1.0 質量%担持した触媒

■この■の触媒に更に周期律表 6 族金属の少なくとも一種を触媒基準、酸化物換算で 0.1 ~ 3.0 質量%担持した触媒

から選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の深度脱硫軽油の製造方法。

【請求項 7】 ■の触媒及び■の触媒がそれぞれ、リンを触媒基準、酸化物換算で 0.01 ~ 1.0 質量%担持していることを特徴とする請求項 6 記載の深度脱硫軽油の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、軽油留分を原料油として、硫黄分が 50 ppm 以下の深度脱硫軽油を製造する方法に関する。

【0002】

【技術背景】近年、大気環境改善のために、軽油の品質

規制値が世界的に厳しくなる傾向にあり、既に、北欧諸国の一部では、軽油の品質規制を硫黄分 50 ppm 以下、芳香族分 5 % 以下とする強化が始まっており、このような規制強化は、今後、更に厳しくなるものと予想される。我が国においても、近い将来、軽油について、硫黄分の規制強化が見込まれている。

【0003】軽油中の硫黄分は、排ガス対策として期待されている酸化触媒、窒素酸化物 (NO_x) 還元触媒、ディーゼル排気微粒子除去フィルタ等の後処理装置の耐久性に悪影響を及ぼす懸念があるため、規制強化の第一対象とされている。

【0004】以上のような理由から、軽油については、更なる低硫黄化への要請があり、従来の深度脱硫技術のより一層の改善が求められている。軽油の深度脱硫技術では、4, 6-ジメチルジベンゾチオフェン (4, 6-DMDBT) のような難脱硫性硫黄化合物をいかに効率よく除去するかが課題となっている。これらの物質が脱硫され難いのは、アルキル置換基の位置が硫黄原子の近傍にあるため、触媒の活性点と接触する際に、該アルキル置換基による立体障害が起こるためと考えられている。従って、硫黄分 50 ppm 以下の深度脱硫領域で効率的に脱硫反応を行わせるには、脱硫活性点への立体障害を有するこれらの物質を、立体障害の無い物質に変えて、該物質を脱硫処理する方法が、効率的と考えられる。

【0005】上記の立体障害の無い物質への変換方法として、従来、アルキル置換基を異性化して立体障害を緩和する技術の検討もなされており、異性化触媒も種々開発されてはいるが、前述の規制強化に対応した技術には至っておらず、異性化と脱硫とを組み合わせた実用的な技術の開発が急務とされている。

【0006】

【発明の目的】本発明は、以上の諸点を考慮し、脱硫触媒と異性化触媒とを組み合わせ、軽油留分を硫黄分 50 ppm 以下まで深度脱硫する実用化方法を提供することを目的とする。

【0007】

【発明の概要】本発明者らは、上記目的を達成するために検討を重ねた結果、脱硫能の高い触媒と、異性化能の高い触媒とを、特定の態様で組合せ、特定の反応条件で軽油留分を処理することにより、4, 6-DMDBT を効率良く除去し、深度脱硫能力を予想以上に向上できるとの知見を得た。

【0008】本発明は、この知見に基づくもので、異性化触媒と脱硫触媒を体積比 1 : 9 ~ 6 : 4 で用い、温度 300 ~ 420℃、液空間速度 (LHSV と記すこともある。通油量 [mL/h] / 全触媒量 [mL]) (なお、本明細書において、L はリットルを、mL はミリリットルを表す) 0.2 ~ 5.0 hr⁻¹、水素圧力 2 ~ 10 MPa、水素／油比 10 ~ 5000 L/L の条件

で、軽油留分を処理することを特徴とする。このとき、

〔1〕前段に異性化触媒、後段に脱硫触媒を用い、軽油留分を2段処理してもよいし、〔2〕脱硫触媒を前段と後段とに分けて用い、この間の段(中段)に異性化触媒を用い、前段と後段の脱硫触媒の体積比を5:5~8:2として、軽油留分を3段処理してもよく、〔3〕これら〔1〕と〔2〕の処理方法において、異性化触媒での処理を、脱硫触媒での処理より、20~30℃高温で行うことが好ましい。

【0009】本発明では、異性化触媒と脱硫触媒とは、

(1)混合して、あるいは(2)前・後の2段階に分けて、更には(3)脱硫触媒を2段階に分け、この間に異性化触媒の段を設ける等して使用することができる。異性化触媒と脱硫触媒との使用比率は、体積比で、異性化触媒:脱硫触媒=1:9~6:4であり、好ましくは2:8~4:6である。異性化触媒が少なすぎると、異性化能力が不足して、脱硫能力が向上せず、多すぎると、異性化能力は向上するが、脱硫能力が低下する。

【0010】異性化触媒と脱硫触媒を、前・後の2段に分ける場合の使用比率は、上記と同様とすればよい。すなわち、前段の異性化触媒:後段の脱硫触媒=1:9~6:4、好ましくは2:8~4:6とする。

【0011】また、脱硫触媒を、前・後の2段に分けて用い、これら両脱硫触媒の間の段に異性化触媒を用いる場合は、前・後の2段の脱硫触媒の合計と、中段の異性化触媒の使用比率は、上記の通り、体積比で、異性化触媒:脱硫触媒=1:9~6:4、好ましくは2:8~4:6であり、前・後の脱硫触媒の比率は、体積比で、前段:後段=5:5~8:2とする。これは、前段(1段目)の脱硫触媒による処理で除去できなかった難脱硫性化合物を、中段(2段目)の異性化触媒による処理で異性化して除去し易い硫黄化合物に変え、後段(3段目)の脱硫触媒による処理で除去するため、1段目の脱硫触媒の使用量を多くしてできるだけ多量の硫黄化合物を予め除去しておくことが、2段目の異性化反応を効率良く進行させる上で好ましいことによる。

【0012】なお、異性化触媒と脱硫触媒とを混合して使用する場合は、難脱硫性硫黄化合物の異性化反応と同時にあるいは直後に脱硫反応が生じ、深度脱硫領域での脱硫が可能となる。

【0013】これら両触媒を前・後の2段階に分けて用いる場合は、前段で主として異性化反応を生じさせ、後段で主として脱硫反応を生じさせるものであるが、用いる異性化触媒によっては、異性化反応と同時にあるいは直後に脱硫反応をも生じさせることができる。

【0014】脱硫触媒を1段目と3段目に用い、2段目に異性化触媒を用いる場合には、1段目で大部分の硫黄化合物を除去し、2段目で難脱硫性化合物を異性化し、3段目でこの異性化した硫黄化合物を除去するものであり、上記の異性化触媒と脱硫触媒とを2段階に分けて用

いる場合に比して、脱硫効率をより向上させることができる。このとき、2段目に用いる異性化触媒によっては、異性化と同時にあるいは直後に脱硫をも進行させることができるため、より一層高い脱硫効率を得ることができる。

【0015】また、上記のように、異性化触媒と脱硫触媒とを混合して使用する場合、2段階に分けて使用する場合、3段階に分けて使用する場合のいずれにおいても、それぞれの触媒層を単層としてもよいし、複数層とすることもできる。

【0016】上記いずれの触媒の使用態様においても、反応条件は、温度が300~420℃、好ましくは320~400℃、液空間速度が0.2~5.0hr⁻¹、好ましくは0.5~3.0hr⁻¹、水素圧力が2~10MPa、好ましくは3~8MPa、水素/油比が50~1000L/L、好ましくは100~800L/L、より好ましくは100~500L/Lとする。異性化触媒と脱硫触媒とを分けて用いる場合は、上記温度範囲において、異性化触媒層を脱硫触媒層より20~30℃高く設定する。例えば、脱硫触媒層を300℃とする場合は、異性化触媒層を320~330℃とし、また脱硫触媒層を390℃とする場合は、異性化触媒層を410~420℃とすることが好ましい。異性化反応は高温で有利に進行するが、脱硫反応は、余り高温であると、生成油の色相が悪化したり、触媒劣化を加速する等の悪影響を及ぼすおそれがある。

【0017】なお、触媒層を複数層とする場合の上記の反応温度は、次式により求められる平均温度(WABT)を意味する。

【0018】

【数1】 $WABT = (\text{触媒層1の温度} \times \text{触媒層1の質量} + \text{触媒層2の温度} \times \text{触媒層2の質量} + \dots) / \text{全触媒層の質量}$

【0019】1つの反応塔に触媒層を2つ以上設ける場合、少なくとも異性化触媒層と脱硫触媒層との間にクエンチ用の水素を導入し、各反応による発熱を抑制することが望ましい。クエンチ用水素の導入量は、水素/油比で20~200L/Lとすることが適している。

【0020】本発明において、脱硫触媒としては、アルミナ又は、アルミナ90~99.5質量%とゼオライト、ボリア、シリカ、ジルコニア、チタニアの少なくとも1種を0.5~10質量%とからなる複合酸化物に、触媒基準、酸化物換算で、ニッケル、コバルトの少なくとも一方2~8質量%と、モリブデン15~25質量%と、リン0.5~5質量%とを担持したものであって、窒素吸着法による比表面積170~300m²/g、細孔容積0.5~0.7mL、水銀圧入法による平均細孔直径70~120Å、平均細孔直径±15Åの範囲の細孔容積が全細孔容積の70%以上のものを使用することが好ましい。

【0021】また、上記の脱硫触媒と共に使用する異性化触媒としては、

■ゼオライトとアルミナの質量比が5:95~30:70の複合酸化物、

■この複合酸化物に、コバルト、ニッケルの少なくとも一方を、触媒基準、酸化物換算で、0.05~10質量%担持した触媒

■この■の触媒に、更に周期律表6族金属の少なくとも一種を、触媒基準、酸化物換算で、0.1~30質量%担持した触媒から選ばれる少なくとも1つを使用することが好ましく、

■上記■の触媒と■の触媒は、更にリンを、触媒基準、酸化物換算で、0.01~10質量%担持していることが好ましい。

【0022】これらの異性化触媒におけるゼオライトとしては、フォージャサイトX型ゼオライト、フォージャサイトY型ゼオライト、βゼオライト、モルデナイト型ゼオライト、ZSM系ゼオライト(ZSM-4, 5, 8, 11, 12, 20, 21, 23, 34, 35, 38, 46等がある)、MCM-22、MCM-41、MCM-48、SSZ-33、UTD-1、CIT-5、VPI-5、TS-1、TS-2等が使用でき、特にY型ゼオライト、安定化Y型ゼオライト、βゼオライトが好ましい。また、プロトン型のゼオライトが好ましい。ゼオライトの粒子径は、平均粒子径が2~6μm、粒子径6μm以下のものがゼオライト全粒子に対して占める割合が70%以上であることが好ましい。

【0023】以上の本発明の方法における原料油としての軽油留分は、沸点範囲150~450℃、硫黄分0.1~3質量%、芳香族化合物分5~90容量%の範囲のものであり、具体的には、原油を常圧あるいは減圧蒸留して得られる直留軽油の他、水素化処理軽油、脱硫処理軽油、接触分解軽油、熱分解軽油、あるいはこれらと他の炭化水素油を混合したもので、上記範囲の性状を有するものである。沸点が450℃より高い原料油では、4,6-DMDBT等の難脱硫性硫黄化合物の量が著しく増加し、異性化触媒で処理する際の温度を高くしなければならず、生成油の色相が悪化する。逆に、沸点が150℃未満の原料油では、生成油のセタン価が著しく低下する。

【0024】本発明の方法を、商業規模で行うには、上記した脱硫触媒、異性化触媒の固定床、移動床、あるいは流動床式の触媒層を反応塔内に形成し、この反応塔内に上記の原料油を導入し、上記の条件で処理を行えばよい。最も一般的には、固定床式触媒層を反応塔内に形成し、原料油を反応器の上部に導入し、固定床を上から下に通過させ、反応塔の下部から生成物を流出させるものか、反対に原料油を反応塔の下部に導入し、固定床を下から上に通過させ、反応塔の上部から生成物を流出させるものである。

【0025】また、本発明の方法は、上記の脱硫、異性化の両触媒を上記した使用態様で単独の反応塔に充填して行ってもよいし、幾つかの反応塔に上記した使用態様で充填して行ってもよい。後者の場合、例えば、2つの反応塔を直列に繋ぎ、前段の反応塔に異性化触媒層を形成し、後段の反応塔に脱硫触媒層を形成して行ったり、あるいは異性化触媒層及び脱硫触媒層を形成する反応塔を夫々複数塔とし、これらを直列に繋いで行うこともできる。更に、後者の場合、3つの反応塔を直列に繋ぎ、1段目の反応塔に脱硫触媒層を形成し、2段目の反応塔に異性化触媒層を形成し、3段目の反応塔に脱硫触媒層を形成して行ったり、あるいは1~3段目の反応塔を夫々複数塔とし、これらを直列に繋いで行うこともできる。

【0026】

【実施例】〔触媒の調製例〕

例1 (脱硫触媒)

ナス型フラスコ中に、細孔容積0.70mL/g、表面積334m²/g、平均細孔直径69Åのアルミナ(γ-Al₂O₃、直径1/16インチの柱状成型物)50gを投入し、そこへイオン交換水38.5gに炭酸コバルト3.09gとモリブドリン酸15.12gとオルトリン酸1.95gを溶解させた溶液をピペットで添加し、約25℃で1時間浸漬後、窒素気流中で風乾し、マッフル炉中120℃で約1時間乾燥させ、次いで500℃で4時間焼成し、表1に示す性状の触媒Aを得た。

【0027】例2 (脱硫触媒)

ナス型フラスコ中に、触媒Aの調製で用いたものと同じアルミナ50gを投入し、そこへイオン交換水34.8gに酢酸ニッケル6.49gとモリブドリン酸15.12gとオルトリン酸1.95gを溶解させた溶液を添加し、触媒Aの調製と同様の条件で浸漬、風乾、乾燥、焼成を行い、表1に示す性状の触媒Bを得た。

【0028】例3 (異性化触媒)

SiO₂/Al₂O₃モル比6のSHYゼオライト粉末(平均粒子径3.5μm、粒子径6μm以下のものがゼオライト全粒子の87%)とアルミナ水和物を混練し、押出成形後、600℃で2時間焼成して、直径1/16インチの柱状成型物で、表1に示す性状の触媒C(ゼオライト/アルミナ質量比=20/80)を得た。

【0029】例4 (異性化触媒)

ナス型フラスコ中に、触媒C50.0gを投入し、そこへイオン交換水40.0gに炭酸コバルト5.51gとモリブドリン酸19.02gとオルトリン酸1.95gを溶解させた溶液を添加し、触媒Aの調製と同様の条件で浸漬、風乾、乾燥、焼成を行い、表1に示す性状の触媒Dを得た。

【0030】例5 (異性化触媒)

ナス型フラスコ中に、触媒C50.0gを投入し、そこへイオン交換水40.0gに酢酸ニッケル10.82g

とモリブドリン酸19.02gとオルトリン酸1.95gを溶解させた溶液を添加し、触媒Aの調製と同様の条件で浸漬、風乾、乾燥、焼成を行い、表1に示す性状の触媒Eを得た。

【0031】

【表1の1】(脱硫触媒)

		触媒A	触媒B
元素分析値 (質量%)	CoO	3.0	0
	NiO	0	3.0
	MoO ₃	16.9	17.0
	P ₂ O ₅	3.0	3.0
比表面積 m ² /g		277	274
細孔容積 mL/g		0.54	0.54
平均細孔直径 Å		83	83
細孔分布		82	72

10

20

【0032】

*

		触媒C	触媒D	触媒E
元素分析値 (質量%)	CoO	0	4.8	0
	NiO	0	0	5.0
	MoO ₃	0	21.1	21.0
	P ₂ O ₅	0	2.8	3.0
比表面積 m ² /g		422	294	290
細孔容積 mL/g		0.60	0.47	0.46
平均細孔直径 Å		67	77	77
細孔分布		—	82	75

【0033】実施例1

触媒A24mLと触媒C6mLを混合し高压流通式反応装置に充填して固定床式触媒層を形成し、表2に示す性状の原料油を用い、LHSV1.5h⁻¹、水素分圧4.9MPa、水素/油比200L/Lの条件下、2950

0℃で15時間、続いて320℃で15時間、触媒の硫化処理を行った後、反応温度360℃、水素分圧4.9MPa、水素/油比200L/L、表3に示すLHSVの条件で処理を行った。結果を表3に示す。

【0034】実施例2

触媒 A 21 mL と触媒 D 9 mL を混合し反応装置に充填して触媒層を形成する以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0035】実施例 3

触媒 A 21 mL と触媒 E 9 mL を混合し反応装置に充填して触媒層を形成する以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0036】実施例 4

触媒 C 6 mL で前段触媒層を形成し、触媒 A 24 mL で後段触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0037】実施例 5

触媒 D 9 mL で前段触媒層を形成し、触媒 A 21 mL で後段触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0038】実施例 6

触媒 E 9 mL で前段触媒層を形成し、触媒 A 21 mL で後段触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0039】実施例 7

触媒 A 14.4 mL で 1 段目触媒層を形成し、触媒 C 6 mL で 2 段目触媒層を形成し、さらに触媒 A 9.6 mL で 3 段目触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0040】実施例 8

触媒 A 12.6 mL で 1 段目触媒層を形成し、触媒 D 9 mL で 2 段目触媒層を形成し、さらに触媒 A 8.4 mL で 3 段目触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0041】実施例 9

触媒 A 12.6 mL で 1 段目触媒層を形成し、触媒 E 9 mL で 2 段目触媒層を形成し、さらに触媒 A 8.4 mL で 3 段目触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0042】実施例 10

触媒 B 24 mL と触媒 C 6 mL を混合し反応装置に充填して触媒層を形成する以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0043】実施例 11

触媒 B 21 mL と触媒 D 9 mL を混合し反応装置に充填して触媒層を形成する以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0044】実施例 12

触媒 B 21 mL と触媒 E 9 mL を混合し反応装置に充填

して触媒層を形成する以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0045】実施例 13

触媒 C 6 mL で前段触媒層を形成し、触媒 B 24 mL で後段触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0046】実施例 14

触媒 D 9 mL で前段触媒層を形成し、触媒 B 21 mL で後段触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0047】実施例 15

触媒 E 9 mL で前段触媒層を形成し、触媒 B 21 mL で後段触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0048】実施例 16

触媒 B 14.4 mL で 1 段目触媒層を形成し、触媒 C 6 mL で 2 段目触媒層を形成し、さらに触媒 B 9.6 mL で 3 段目触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0049】実施例 17

触媒 B 12.6 mL で 1 段目触媒層を形成し、触媒 D 9 mL で 2 段目触媒層を形成し、さらに触媒 B 8.4 mL で 3 段目触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0050】実施例 18

触媒 B 12.6 mL で 1 段目触媒層を形成し、触媒 E 9 mL で 2 段目触媒層を形成し、さらに触媒 B 8.4 mL で 3 段目触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0051】実施例 19

触媒 B 12.6 mL で 1 段目触媒層を形成し、触媒 D 9 mL で 2 段目触媒層を形成し、さらに触媒 A 8.4 mL で 3 段目触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0052】比較例 1

触媒 A 30 mL を反応装置に充填して触媒層を形成する以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

【0053】比較例 2

触媒 B 30 mL を反応装置に充填して触媒層を形成する以外は実施例 1 と同様にして脱硫反応を行った。結果を表 3 に示す。

【0054】比較例 3

触媒 C 30 mL を反応装置に充填して触媒層を形成する
 以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3
 に示す。

【0058】

【表 2】

(原料油の性状)

密度	0.86 g/cm ³
硫黄分	1.4 mass %
蒸留性状	初留点 192℃ 50% 313℃ 終点 370℃

【0055】比較例 4-

触媒 D 30 mL を反応装置に充填して触媒層を形成する
 以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3
 に示す。

【0056】比較例 5

触媒 E 30 mL を反応装置に充填して触媒層を形成する
 以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 10
 に示す。

【0057】比較例 6

触媒 A 15 mL と触媒 B 15 mL を混合し反応装置に充
 填して触媒層を形成する以外は実施例 1 と同様にして処
 理を行った。結果を表 3 に示す。

【0059】

【表 3 の 1】

(脱硫反応結果)

	触媒層	LHSV h ⁻¹	生成油硫黄分 ppm	相対脱 硫活性
実施例1	触媒A+触媒C	1.2	44	102
実施例2	触媒A+触媒D	1.5	48	121
実施例3	触媒A+触媒E	1.4	47	115
実施例4	触媒C/触媒A	1.2	45	101
実施例5	触媒D/触媒A	1.5	50	119
実施例6	触媒E/触媒A	1.4	48	114
実施例7	触媒A/触媒C /触媒A	1.2	44	102
実施例8	触媒A/触媒D /触媒A	1.5	49	120
実施例9	触媒A/触媒E /触媒A	1.4	47	115
比較例1	触媒A	1.5	69	100
比較例3	触媒C	1.5	14000	1以下
比較例4	触媒D	1.5	103	80
比較例5	触媒E	1.5	149	66
比較例6	触媒A+触媒B	1.5	111	77

【0060】

【表3の2】

(脱硫反応結果)

	触媒層	LHSV h ⁻¹	生成油硫黄分 ppm	相対 脱硫活性
実施例10	触媒B+触媒C	0.7	48	102
実施例11	触媒B+触媒D	1.0	45	151
実施例12	触媒B+触媒E	0.9	46	135
実施例13	触媒C/触媒B	0.7	49	101
実施例14	触媒D/触媒B	1.0	46	149
実施例15	触媒E/触媒B	0.9	47	133
実施例16	触媒B/触媒C /触媒B	0.7	49	101
実施例17	触媒B/触媒D /触媒B	1.0	45	151
実施例18	触媒B/触媒E /触媒B	0.9	47	133
実施例19	触媒B/触媒D /触媒A	1.2	46	179
比較例2	触媒B	1.5	201	100

【0061】表3中の相対脱硫活性は、表3の1では比較例1の反応速度を100としたときの反応速度の相対値、表3の2では比較例2の反応速度を100としたときの反応速度の相対値であり、反応速度は、以下の式で計算される。

【0062】

【数2】反応速度 = $\{1 / (\sqrt{\text{生成油S濃度}}) - 1 / (\sqrt{\text{原料油S濃度}})\} \times \text{LHSV}$

【0063】表3から明らかなように、脱硫触媒（触媒A及び触媒B）と異性化触媒（触媒C～E）を組み合わせ*

*せた場合、各触媒を単独で用いる場合と比較して脱硫活性が向上していることが判る。また、比較例6のように、脱硫触媒同士を組合せても脱硫活性の向上効果は得られないことも明らかである。

【0064】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の方法によれば、軽油留分に含まれる難脱硫性硫黄化合物をも実用的に除去することができ、硫黄分50ppm以下の軽油を効率良く得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

C10G 45/12
45/52

識別記号

F I

C10G 45/12
45/52

テーマコード(参考)

Z

・ (10)特開 2001-62301 (P2001-62301A)

(72)発明者 藤川 貴志

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スモ総合研究所研究開発センター内

Fターム(参考) 4G069 AA03 BA01A BA01B BA02A
BA02B BA04A BA04B BA05A
BA05B BA07A BA07B BB04A
BB04B BC59A BC59B BC67A
BC67B BC68A BC68B BD02A
BD02B BD03A BD03B BD07A
BD07B CC02 EC03X EC03Y
EC07X EC07Y EC08X EC08Y
EC14X EC14Y EC15X EC15Y
4H029 CA00 DA00